

**PCT**  
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
 Internationales Büro  
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b>  <b>D06P 1/62, 1/667</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/28603</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 19. September 1996 (19.09.96)
---	-----------	--

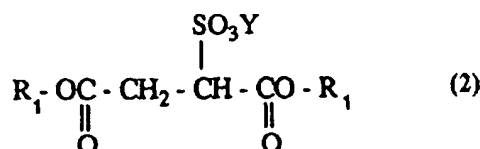
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP96/00897  <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 4. März 1996 (04.03.96)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 741/95                      15. März 1995 (15.03.95)                      CH  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> CIBA-GEIGY AG [CH/CH]; Klybeckstrasse 141, CH-4002 Basel (CH).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> SCHLEGEL, Frank [DE/DE]; Buchenstrasse 19, D-86356 Neusäss (DE). BRINKMANN, Claudius [DE/DE]; Fridolin-Engel-Strasse 72, D-79540 Lörrach (DE). JÖLLENBECK, Martin [DE/DE]; René-Schickele-Strasse 10, D-79379 Müllheim (DE).  <b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> CIBA-GEIGY AG; Patentabteilung, Klybeckstrasse 141, CH-4002 Basel (CH).	<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AL, AU, BB, BG, BR, CA, CN, CZ, EE, GE, HU, IS, JP, KP, KR, LK, LR, LT, LV, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, TT, UA, US, UZ, VN, ARIPO Patent (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
--	---

**(54) Title:** IMPROVING THE LIGHT-FASTNESS OF DYES ON POLYAMIDE FIBRES

**(54) Bezeichnung:** VERBESSERUNG DER LICHTECHTHEIT VON FÄRBUNGEN AUF POLYAMIDFASERN

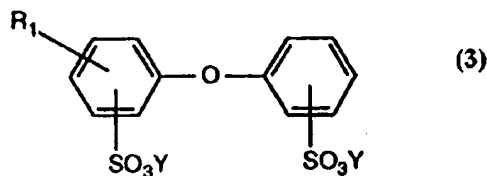
**(57) Abstract**

The description relates to a process for improving the light-fastness of dyed polyamide fibre materials in which the polyamide fibres material is treated in an aqueous bath with an auxiliary selected from the group of (a) acid esters or their salt of the formula (1)  $R-O-(CH_2-CH_2-O)_n-X$ , (b) a compound of formula (2) and (c) a compound of formula (3) in which the variables have the meanings given in the claims.



**(57) Zusammenfassung**

Beschrieben wird ein Verfahren zur Verbesserung der Lichtechtheit von gefärbten Polyamidfasermaterialien, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man das Polyamidfasermaterial mit einem Hilfsmittel ausgewählt aus der Gruppe (a) saurer Ester oder dessen Salz der Formel (1)  $R-O-(CH_2-CH_2-O)_n-X$ , (b) Verbindung der Formel (2) und (c) Verbindung der Formel (3), worin die Variablen jeweils die in den Ansprüchen angegebene Bedeutung haben, aus wässrigem Bad behandelt.



BEST AVAILABLE COPY

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LX	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Verbesserung der Lichtechtheit von Färbungen auf Polyamidfasern

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verbesserung der Lichtechtheit von Färbungen auf Polyamidfasermaterialien sowie das damit behandelte Polyamidfasermaterial.

Färbungen auf Polyamidfasermaterialien, die mit Dispersions-, Säure- oder 1:2-Metallkomplexfarbstoffen gefärbt sind, neigen zur photochemischen Instabilität. Diese wird zum Teil durch die üblicherweise beim Färben von Polyamid zugesetzten Färbereihilfsmittel, z.B. durch Egalisierungsmittel, verursacht bzw. verstärkt.

Es besteht daher ein Bedarf nach Hilfsmitteln, die die photochemische Stabilität von Polyamid-Färbungen verbessern, ohne die Wirksamkeit der für den Färbeprozess obligatorischen Färbereihilfsmitteln negativ zu beeinflussen.

Es wurde nun überraschend gefunden, dass bestimmte anionische Verbindungen diese Anforderungen erfüllen.

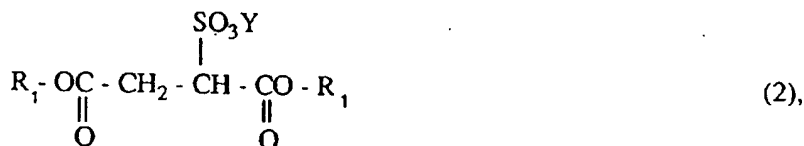
Die Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur Verbesserung der Lichtechtheit von gefärbten Polyamidfasermaterialien, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man das Polyamidfasermaterial mit einem Hilfsmittel ausgewählt aus der Gruppe  
(a) saurer Ester oder dessen Salz der Formel



worin R geradkettiges oder verzweigtes C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-Alkyl oder einfach oder mehrfach durch C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, Phenyl, welches seinerseits durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiert sein kann, oder C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Aralkyl substituiertes Phenyl bedeutet, n eine Zahl von 0 bis 20 ist und X für den Säurerest einer anorganischen, Sauerstoff enthaltenden Säure oder einer organischen Säure steht,

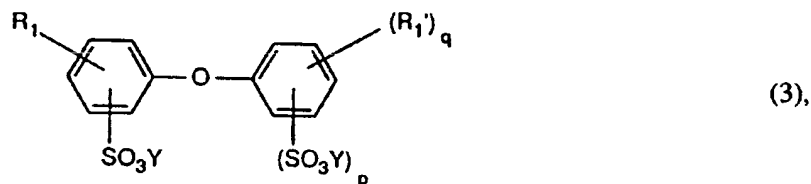
(b) Verbindung der Formel

- 2 -



worin  $\text{R}_1$  geradkettiges oder verzweigtes  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{24}$ -Alkyl bedeutet und Y Wasserstoff oder ein Kation ist, und

(c) Verbindung der Formel



worin  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_1'$  unabhängig voneinander je geradkettiges oder verzweigtes  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{24}$ -Alkyl bedeuten, Y Wasserstoff oder ein Kation ist, und p und q unabhängig voneinander je die Zahl 0 oder 1 bedeuten, aus wässrigem Bad behandelt.

R bedeutet als  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{24}$ -Alkyl z.B. geradkettiges oder verzweigtes Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Eicosyl, Heneicosyl, Docosyl, Tricosyl oder Tetracosyl. Bevorzugt steht R als Alkylrest für geradkettiges oder verzweigtes  $\text{C}_8$ - $\text{C}_{18}$ -Alkyl.

Geeignete  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -Alkyl-Substituenten am Phenylrest R sind z.B. Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso-, sec.- oder tert.-Butyl, n-, iso- oder tert.-Pentyl, n-Hexyl, 2-Ethylhexyl, n-Heptyl, n- oder iso-Octyl, n- oder iso-Nonyl oder n-Dodecyl.

Geeignete Phenylsubstituenten am Phenylrest R sind z.B. unsubstituiertes oder durch Halogen, worunter generell z.B. Fluor, Chlor oder Brom zu verstehen ist,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl, worunter generell Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl oder n-, iso-, sec.- oder tert.-Butyl zu verstehen ist, oder durch  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkoxy, welches generell Methoxy, Ethoxy, n- oder iso-Propoxy oder n-, iso-, sec.- oder tert.-Butoxy umfasst, substituiertes Phenyl.

Geeignete Aralkylreste am Phenylrest R sind z.B. Benzyl,  $\alpha$ -Methylbenzyl,

$\alpha,\alpha$ -Dimethylbenzyl,  $\beta$ -Phenethyl,  $\alpha$ -Tolyethyl oder Phenisopropyl.

R steht bevorzugt für geradkettiges oder verzweigtes  $C_8$ - $C_{18}$ -Alkyl oder Phenyl, welches einfach oder mehrfach durch  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl oder  $C_7$ - $C_9$ -Aralkyl substituiert ist. R steht besonders bevorzugt für geradkettiges oder verzweigtes  $C_8$ - $C_{18}$ -Alkyl oder Phenyl, welches einfach oder mehrfach durch  $C_4$ - $C_{10}$ -Alkyl oder  $\alpha$ -Methylbenzyl substituiert ist.

n bedeutet eine ganze oder gebrochene Zahl von 0 bis 20 und vorzugsweise von 1 bis 20.

Der Säurerest X leitet sich z.B. von einer anorganischen mehrbasigen Säure, z.B. von Schwefelsäure oder o-Phosphorsäure, oder von einer organischen Säure, z.B. von einer niedermolekularen Dicarbonsäure wie Maleinsäure, Bernsteinsäure oder Sulfobernsteinsäure, ab. Handelt es sich bei X um den Säurerest von Schwefelsäure, liegen die Verbindungen der Formel (1) gegebenenfalls als Gemisch des entsprechenden Mono- und Diesters vor. Handelt es sich bei X um den Rest von o-Phosphorsäure, liegen die Verbindungen der Formel (1) gegebenenfalls als Gemisch des entsprechenden Mono- und Diesters oder Mono-, Di- und Triesters vor.

Der Säurerest X kann als freie Säure oder in Salzform, z.B. als Alkalimetall-, Ammonium- oder Salz eines organischen Amins, vorliegen. Beispiele für solche Salze sind Lithium-, Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Trimethylammonium-, Diethylammonium-, Ethanolammonium-, Diethanolammonium- oder Triethanolammoniumsalze oder Gemische davon. Der Säurerest X liegt vorzugsweise als Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Diethylammonium-, Triethylammonium, Diethanolammonium- oder Triethanolammoniumsalz vor.

Bevorzugt als Hilfsmittel (a) ist ein saurer Ester oder dessen Salz der zuvor angegebenen Formel (1), worin R für geradkettiges oder verzweigtes  $C_8$ - $C_{18}$ -Alkyl oder Phenyl, welches einfach oder mehrfach durch  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl oder  $C_7$ - $C_9$ -Aralkyl substituiert ist, steht, n eine Zahl von 0 bis 20 bedeutet, und X ein Säurerest ist, der sich von Schwefelsäure oder o-Phosphorsäure ableitet.

Besonders bevorzugt als Hilfsmittel (a) ist ein saurer Ester oder dessen Salz der zuvor angegebenen Formel (1), worin R für geradkettiges oder verzweigtes  $C_8$ - $C_{18}$ -Alkyl oder Phenyl, welches einfach oder mehrfach durch  $C_4$ - $C_{10}$ -Alkyl oder  $\alpha$ -Methylbenzyl substituiert ist, steht, n eine ganze oder gebrochene Zahl von 1 bis 20 bedeutet, und X ein

Säurerest ist, der sich von Schwefelsäure oder o-Phosphorsäure ableitet.

Die Hilfsmittel (a) sind bekannt oder können in an sich bekannter Weise erhalten werden. Ihre Synthese kann z.B. erfolgen, indem man Ethylenoxid an eine Verbindung der Formel  $R-OH$ , worin R die zuvor angegebene Bedeutung hat, anlagert und das Anlagerungsprodukt mit einer anorganischen, Sauerstoff enthaltenden Säure, einer organischen Säure oder einem funktionellen Derivat dieser Säuren, z.B. dem Säureanhydrid, Säurehalogenid, Säureester oder Säureamid, umsetzt.

Die Hilfsmittel gemäss (a) können neben der Verbindung der Formel (1) zusätzlich noch die Ausgangsprodukte für ihre Synthese, z.B. den Alkohol der Formel  $R-O-(CH_2-CH_2-O)_n-H$ , worin R und n jeweils die zuvor angegebene Bedeutung haben, oder die anorganische, Sauerstoff enthaltende Säure oder organische Säure  $(H)_t-X$ , worin X die zuvor angegebene Bedeutung hat und t die Zahl 1, 2 oder 3 ist., enthalten.

Bei den Hilfsmitteln gemäss (b) und (c) gelten für  $R_1$  und  $R_1'$  unabhängig die zuvor für R als  $C_6-C_{24}$ -Alkyl angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen. Bedeutet Y ein Kation, kann es sich z.B. um ein Alkalimetall- oder Ammonium-Kation oder um das Kation eines organischenamins handeln. Beispiele für solche Kationen sind das Lithium-, Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Trimethylammonium-, Diethylammonium-, Ethanolammonium-, Diethanolammonium- oder Triethanolammonium-Kation oder Gemische davon.

Bevorzugt als Hilfsmittel gemäss (b) oder (c) sind Verbindungen der Formel (2) oder (3), worin  $R_1$  und  $R_1'$  unabhängig voneinander je  $C_6-C_{18}$ -Alkyl und Y Wasserstoff oder das Natrium-, Kalium- oder Ammonium-Kation bedeuten.

Die Verbindungen der Formeln (2) und (3) sind bekannt oder können nach an sich bekannten Methoden erhalten werden.

Das erfindungsgemässe Verfahren kann unter Verwendung von einem oder auch mehreren verschiedenen Hilfsmitteln (a), (b) und/oder (c) ausgeführt werden.

Die erfindungsgemässe Applikation der Hilfsmittel (a), (b) oder (c) kann vor, während oder nach dem Färben nach einem Auszieh- oder Kontinuéverfahren erfolgen. Das Hilfsmittel (a), (b) oder (c) ist in dem wässrigen Behandlungsbad bzw. Färbebad z.B. in einer Menge von 0,001 bis 5 g/l Flotte, vorzugsweise 0,005 bis 3 g/l Flotte und besonders

- 5 -

bevorzugt 0,01 bis 1,5 g/l Flotte, enthalten.

Vorzugsweise wird das Hilfsmittel (a), (b) oder (c) während dem Färbeprozess, der in an sich bekannter Weise erfolgen kann, appliziert.

Beim Färben nach dem Ausziehverfahren kann das Flottenverhältnis innerhalb eines weiten Bereiches gewählt werden, z.B. 1:3 bis 1:100, vorzugsweise 1:10 bis 1:40. Man arbeitet zweckmässig bei einer Temperatur von 20 bis 120°C, vorzugsweise 40 bis 100°C.

Beim Färben nach Kontinuerverfahren beträgt der Flottenauftrag zweckmässig 40-700, vorzugsweise 40-500 Gew.-%. Das Fasermaterial wird dann einem Hitzebehandlungsprozess unterworfen, um die applizierten Farbstoffe zu fixieren. Dieses Fixieren kann auch nach der Kalt-Verweil-Methode erfolgen.

Die Hitzebehandlung zur Fixierung der Farbstoffe erfolgt vorzugsweise durch ein Dämpfverfahren unter Behandlung in einem Dämpfer mit gegebenenfalls überhitztem Dampf bei einer Temperatur von 98 bis 105°C während z.B. 1-7, vorzugsweise 1-5 Minuten. Die Fixierung der Farbstoffe gemäss dem Kaltverweilverfahren kann durch Lagerung der imprägnierten und vorzugsweise aufgerollten Ware bei Raumtemperatur (15 bis 30°C) z.B. während 3 bis 24 Stunden erfolgen, wobei die Kaltverweilzeit bekanntlich vom Farbstoff abhängig ist.

Die Färbeflotte bzw. Foulardierflotte kann ausser dem Farbstoff, einem oder mehreren Hilfsmitteln (a), (b) oder (c) und Wasser weitere übliche Bestandteile, z.B. Salze, Säuren, Basen, Puffer, Tenside oder Egalisierungsmittel, enthalten.

Nach Beendigung des Färbeprozesses bzw. der Fixierung der Färbung werden die hergestellten Färbungen auf übliche Weise gewaschen und getrocknet.

Man erhält nach der vorliegenden Erfindung Färbungen mit guten Allgemeinechtheiten und insbesondere einer guten Lichtechtheit. Das Verfahren eignet sich insbesondere für das Färben von Polyamidfasermaterialien in Gegenwart eines Egalisierungsmittels, wo das Hilfsmittel (a), (b) bzw. (c) den negativen Effekt des Egalisierungsmittels auf die Lichtechtheit zumindest kompensiert bzw. überkompensiert.

Als erfindungsgemäss zu stabilisierende Färbungen kommen solche in Betracht, die durch

Dispersions-, Säure- oder Metallkomplexfarbstoffe, besonders Azo-, Anthrachinon-, 1,2-Metallkomplexfarbstoffe, z.B. 1:2-Chrom-, 1:2-Kobaltkomplexfarbstoffe oder Cu-Komplexfarbstoffe erzeugt werden.

Beispiele für solche Farbstoffe sind in Colour Index, 3. Auflage, 1971, Band 4, und den Nachträgen dazu beschrieben.

Unter Polyamidmaterial wird synthetisches Polyamid, wie z.B. Polyamid-6, Polyamid-6,6 oder Polyamid-12, sowie modifiziertes Polyamid verstanden, z.B. als low dyeing, regular dyeing, oder deep dyeing bekanntes Polyamid oder basisch anfärbbares Polyamid. Neben den reinen Polyamidfasern kommen vor allem auch Fasermischungen aus Polyurethan und Polyamid in Betracht, so z.B. Trikotmaterial aus Polyamid/Polyurethan im Mischungsverhältnis bis zu ca. 70:30. Grundsätzlich kann das reine oder gemischte Polyamidmaterial in den verschiedensten Verarbeitungsformen vorliegen, wie z.B. als Faser, Garn, Gewebe, Gewirke, Vlies oder Flormaterial. Bevorzugt ist Garn.

Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung. Teile bedeuten Gewichtsteile und Prozente Gewichtsprozente.

Beispiel 1: Zu 2000 Teilen entmineralisiertem Wasser werden bei Raumtemperatur 0,22 Teile des Phosphorsäurepartialesters der Verbindung der Formel



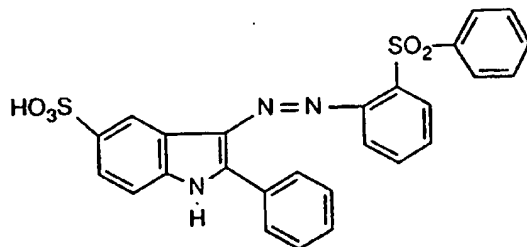
(Umsetzungsprodukt von Phosphorpentoxid mit dem Ethoxylierungsprodukt von 3 Ethylenoxid-Einheiten an ein  $\text{C}_{13}$ -Alkanol, enthaltend Mono- und Diester und unumgesetztes  $\text{C}_{13}$ -Alkanol) sowie 2 Teile Mononatriumphosphat und 2 Teile Dinatriumphosphat gegeben und der pH-Wert mit Essigsäure auf 4,5 eingestellt.

Anschließend wird eine Farbstoffmischung von

0,02 Teilen eines Farbstoffs, der in Form der freien Säure der Verbindung der Formel

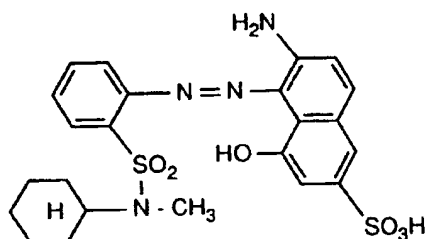


- 7 -



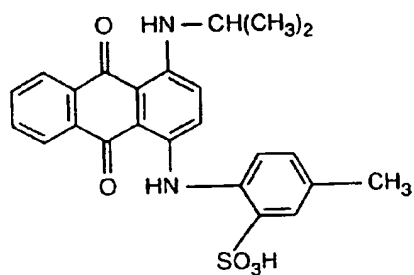
entspricht,

0,025 Teilen eines Farbstoffs, der in Form der freien Säure der Verbindung der Formel



entspricht, und

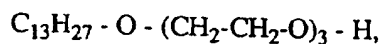
0,06 Teilen eines Farbstoffs, der in Form der freien Säure der Verbindung der Formel



entspricht, addiert. In die erhaltene Farbstofflösung geht man mit 100 Teilen Polyamid-6.6 Webtricot ein und erwärmt mit einer konstanten Rate von 1,5°C/min auf eine Temperatur von ca. 96°C. Man hält 45 Minuten bei dieser Temperatur, kühlt dann mit einer konstanten Rate von 3°C/min auf 50°C ab und entnimmt das Färbegut, welches mit Wasser gespült und anschließend getrocknet wird. Man erhält ein in einer braunen Nuance gefärbtes Gewebe, welches gute Allgemeinechtheiten und insbesondere eine gute Lichtechtheit aufweist.

- 8 -

Beispiel 1a: Verfährt man wie im Beispiel 1 beschrieben und verwendet 0,44 Teile anstelle von 0,22 Teilen des Phosphorsäurepartialesters der Verbindung der Formel



wird eine Färbung mit einer nochmals verbesserten Lichtechtheit erhalten.

Vergleichsbeispiel 1: Verfährt man wie im Beispiel 1 beschrieben und führt die Färbung ohne die 0,22 Teile des Phosphorsäurepartialesters der Verbindung der Formel

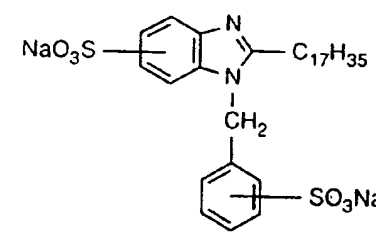


durch, wird eine Färbung mit einer deutlich geringeren Lichtechtheit erhalten.

Beispiel 2: Man verfährt wie im Beispiel 1 beschrieben und gibt dem Färbebad zusammen mit den 0,22 Teilen des Phosphorsäurepartialesters der Verbindung der Formel



folgende Komponenten zu:

- 0,13 Teile Dodecylbenzolsulfonsäure-Natriumsalz  
 0,07 Teile Ethoxylierungsprodukt von 6 Ethylenoxid-Einheiten an ein Gemisch von Oleylalkohol und Cetylalkohol  
 0,26 Teile Verbindung der Formel
- 
- 0,12 Teile 30%ige Natriumhydroxidlösung.

Die erhaltene Färbung weist ebenfalls eine gute Lichtechtheit auf.

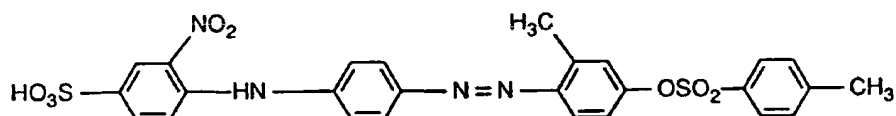
Vergleichsbeispiel 2: Verfährt man wie im Beispiel 2 beschrieben und führt die Färbung ohne die 0,22 Teile des Phosphorsäurepartialesters der Verbindung der Formel

- 9 -



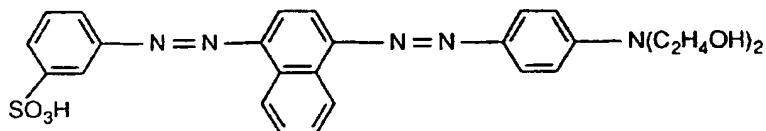
durch, wird eine Färbung mit einer deutlich geringeren Lichtechtheit erhalten.

**Beispiele 3-4:** Verfährt man wie in den Beispielen 1 oder 2 beschrieben und verwendet anstelle der dort eingesetzten Farbstoffmischung eine Farbstoffmischung bestehend aus 0,03 Teilen des Farbstoffs, der in Form der freien Säure der Verbindung der Formel



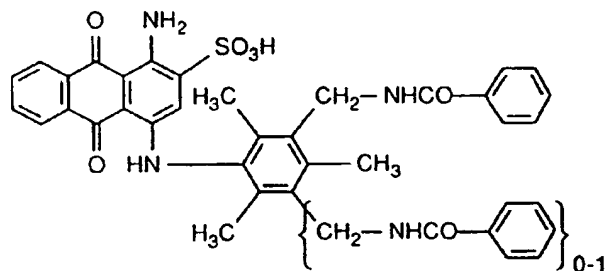
entspricht,

0,007 Teilen des Farbstoffs, der in Form der freien Säure der Verbindung der Formel



entspricht, und

0,078 Teilen des Farbstoffs, der in Form der freien Säure der Verbindung der Formel

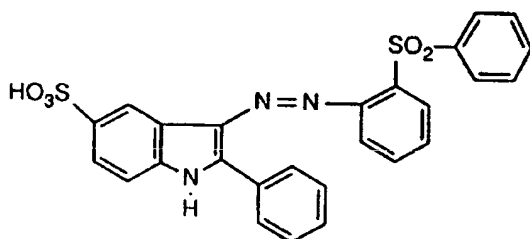


entspricht, werden ebenfalls Färbungen in einer braunen Nuance mit guten Allgemeinechtheiten und insbesondere einer guten Lichtechtheit erhalten.

**Beispiel 5:** Zu 2000 Teilen entmineralisiertem Wasser werden bei Raumtemperatur 0,15 Teile des Phosphorsäurepartialesters von n-Octanol, 0,09 Teile 30%ige Natriumhydroxid-

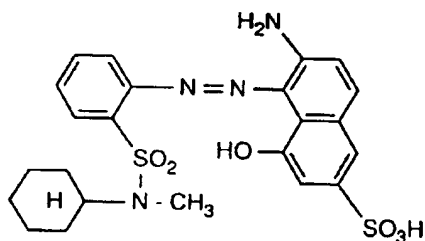
- 10 -

lösung, 0,026 Teile einer Lösung bestehend aus 75 Gew.-% Oleyl-di(2-hydroxyethyl)-methyllammoniumchlorid und 25 Gew.-% Isopropanol sowie 2 Teile Mononatriumphosphat und 2 Teile Dinatriumphosphat gegeben und der pH-Wert mit Essigsäure auf 4,5 eingestellt. Anschliessend wird eine Farbstoffmischung von 0,02 Teilen eines Farbstoffs, der in Form der freien Säure der Verbindung der Formel



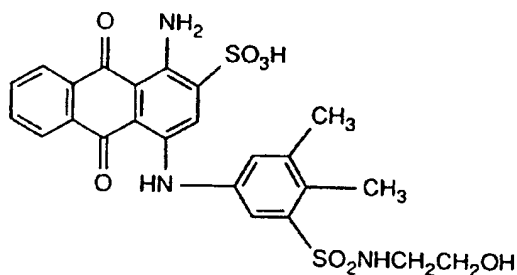
entspricht,

0,02 Teilen eines Farbstoffs, der in Form der freien Säure der Verbindung der Formel



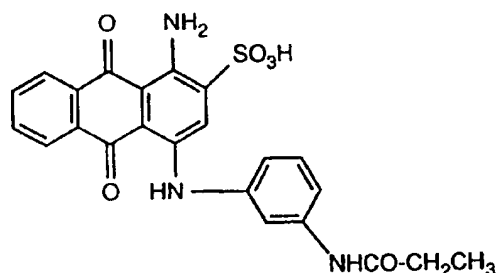
entspricht,

0,023 Teilen eines Farbstoffs, der in Form der freien Säure der Verbindung der Formel



entspricht, und

0,023 Teilen eines Farbstoffs, der in Form der freien Säure der Verbindung der Formel



entspricht, addiert. In die erhaltene Farbstofflösung geht man mit 100 Teilen Polyamid-6.6 Webtrikot ein und erwärmt mit einer konstanten Rate von 1,5°C/min auf eine Temperatur von ca. 96°C. Man hält 45 Minuten bei dieser Temperatur, kühlt dann mit einer konstanten Rate von 3°C/min auf 50°C ab und entnimmt das Färbegut, welches mit Wasser gespült und anschliessend getrocknet wird. Man erhält ein in einer braunen Nuance gefärbtes Gewebe, welches gute Allgemeinechtheiten und insbesondere eine gute Lichtechtheit aufweist.

**Vergleichsbeispiel 5:** Verfährt man wie im Beispiel 5 beschrieben und führt die Färbung (i) ohne die 0,15 Teile des Phosphorsäurepartialesters von n-Octanol oder (ii) ohne die 0,15 Teile des Phosphorsäurepartialesters von n-Octanol und ohne die 0,026 Teile der Lösung bestehend aus 75 Gew.-% Oleyl-di(2-hydroxyethyl)-methylammoniumchlorid und 25 Gew.-% Isopropanol durch, werden jeweils Färbungen mit einer deutlich geringeren Lichtechtheit erhalten.

**Beispiele 6-9:** Verfährt man wie im Beispiel 5 beschrieben und verwendet anstelle der 7,5 Teile des Phosphorsäurepartialesters von n-Octanol die unten angegebenen Hilfsmittel sowie die unten angegebenen Mengen an Natriumhydroxidlösung und Oleyl-di(2-hydroxyethyl)-methylammoniumchlorid in Isopropanol, werden ebenfalls Färbungen mit guten Allgemeinechtheiten und insbesondere einer guten Lichtechtheit erhalten.

- 6 - 0,3 Teile eines Gemisches der Phosphorsäurepartialester der Verbindungen der Formel
- $$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25} - \text{O} - (\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_3 - \text{H} \quad \text{und} \\ n\text{-C}_{14}\text{H}_{29} - \text{O} - (\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_3 - \text{H}$$
- (Umsetzungsprodukte von Phosphorpentoxid mit dem Ethoxylierungsprodukt von 3 Ethylenoxid-Einheiten an ein Gemisch von Laurylalkohol und

- 12 -

Myristylalkohol, enthaltend jeweils den Mono- und Diester und unumgesetztes C<sub>12</sub>- und C<sub>14</sub>-Alkanol);

- 0,052 Teile einer Lösung bestehend aus 75 Gew.-% Oleyl-di(2-hydroxyethyl)-methylammoniumchlorid und 25 Gew.-% Isopropanol;

- 0,08 Teile 30%ige Natriumhydroxidlösung.

7 - 0,3 Teile Bis-tridecylsulfosuccinat, Natriumsalz

- 0,052 Teile einer Lösung bestehend aus 75 Gew.-% Oleyl-di(2-hydroxyethyl)-methylammoniumchlorid und 25 Gew.-% Isopropanol;

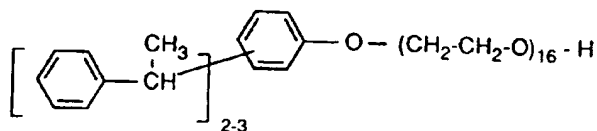
- 0 Teile 30%ige Natriumhydroxidlösung.

8 - 0,3 Teile Hexadecyl-diphenyloxiddisulfonsäure, Natriumsalz;

- 0,052 Teile einer Lösung bestehend aus 75 Gew.-% Oleyl-di(2-hydroxyethyl)-methylammoniumchlorid und 25 Gew.-% Isopropanol;

- 0 Teile 30%ige Natriumhydroxidlösung.

9 - 0,3 Teile Ammoniumsalzes des Schwefelsäurepartialesters der Verbindung der Formel



(Umsetzungsprodukt von Sulfaminsäure mit dem Ethoxylierungsprodukt von 16 Ethylenoxid-Einheiten an ein statistisches Gemisch von Bis- und Tris-( $\alpha$ -Methylbenzyl)-phenol;

- 0,052 Teile einer Lösung bestehend aus 75 Gew.-% Oleyl-di(2-hydroxyethyl)-methylammoniumchlorid und 25 Gew.-% Isopropanol;

- 0,004 Teile 30%ige Natriumhydroxidlösung.

Patentansprüche

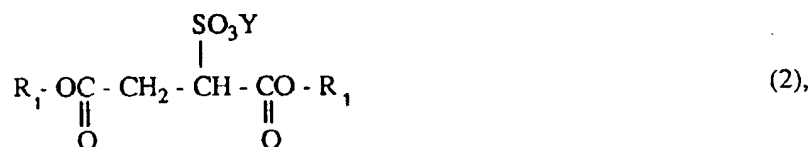
1. Verfahren zur Verbesserung der Lichtehtheit von gefärbten Polyamidfasermaterialien, dadurch gekennzeichnet, dass man das Polyamidfasermaterial mit einem Hilfsmittels ausgewählt aus der Gruppe

(a) saurer Ester oder dessen Salz einer Verbindung der Formel



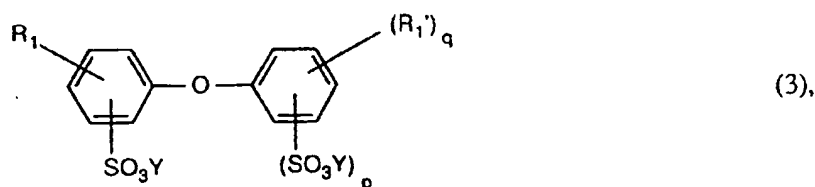
worin R geradkettiges oder verzweigtes  $C_6$ - $C_{24}$ -Alkyl oder einfach oder mehrfach durch  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl, Phenyl, welches seinerseits durch Halogen,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy substituiert sein kann, oder  $C_7$ - $C_9$ -Aralkyl substituiertes Phenyl bedeutet, n eine Zahl von 0 bis 20 ist und X für den Säurerest einer anorganischen, Sauerstoff enthaltenden Säure oder einer organischen Säure steht,

(b) Verbindung der Formel



worin  $R_1$  geradkettiges oder verzweigtes  $C_6$ - $C_{24}$ -Alkyl bedeutet und Y Wasserstoff oder ein Kation ist, und

(c) Verbindung der Formel



worin  $R_1$  und  $R_1'$  unabhängig voneinander je geradkettiges oder verzweigtes  $C_6$ - $C_{24}$ -Alkyl bedeuten, Y Wasserstoff oder ein Kation ist, und p und q unabhängig voneinander je die Zahl 0 oder 1 bedeuten, aus wässrigem Bad behandelt.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Hilfsmittel mindestens einen sauren Ester oder dessen Salz der im Anspruch 1 angegebenen Formel (1) gemäss (a) verwendet.
3. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass R in Formel (1) für geradkettiges oder verzweigtes C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl oder Phenyl, welches einfach oder mehrfach durch C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl oder C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Aralkyl substituiert ist, steht.
4. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass R in Formel (1) für geradkettiges oder verzweigtes C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl oder Phenyl, welches einfach oder mehrfach durch C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl oder  $\alpha$ -Methylbenzyl substituiert ist, steht.
5. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass X in Formel (1) für den Säurerest von Schwefelsäure oder vorzugsweise von o-Phosphorsäure steht.
6. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 und 5, dadurch gekennzeichnet, dass n in dem Hilfsmittel gemäss (a) eine Zahl von 1 bis 20 bedeutet.
7. Verfahren gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als Hilfsmittel einen sauren Ester oder dessen Salz der im Anspruch 1 angegebenen Formel (1) verwendet, worin R für geradkettiges oder verzweigtes C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl oder Phenyl, welches einfach oder mehrfach durch C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl oder C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Aralkyl substituiert ist, steht, n eine Zahl von 0 bis 20 bedeutet, und X ein Säurerest ist, der sich von Schwefelsäure oder o-Phosphorsäure ableitet.
8. Verfahren gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Hilfsmittel (a) zusätzlich zu der Verbindung der Formel (1) den entsprechenden Alkohol der Formel  $R-O(CH_2-CH_2-O)_n-H$  und eine anorganische, Sauerstoff enthaltende Säure  $(H)_t-X$ , worin R, X und n jeweils die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und t für die Zahl 1, 2 oder 3 steht, enthält.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man das Polyamidfasermaterial mit dem Hilfsmittel behandelt, indem man es beim Färben nach einem Auszieh- oder Kontinuéverfahren dem Färbebad zugibt.



- 15 -

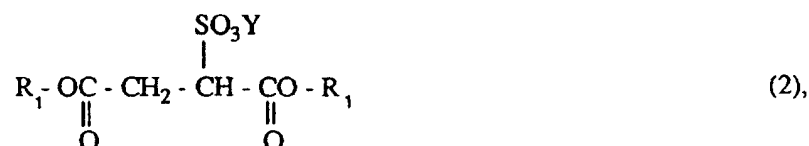
## 10. Verwendung eines Hilfsmittels ausgewählt aus der Gruppe

(a) Saurer Ester oder dessen Salz einer Verbindung der Formel



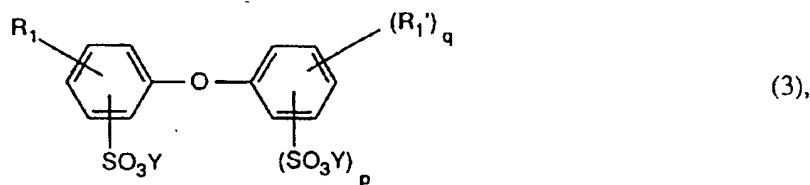
worin R geradkettiges oder verzweigtes C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-Alkyl oder einfach oder mehrfach durch C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, Phenyl, welches seinerseits durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiert sein kann, oder C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Aralkyl substituiertes Phenyl bedeutet, n eine Zahl von 0 bis 20 ist und X für den Säurerest einer anorganischen, Sauerstoff enthaltenden Säure oder einer organischen Säure steht,

(b) Verbindung der Formel



worin R<sub>1</sub> geradkettiges oder verzweigtes C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-Alkyl bedeutet und Y Wasserstoff oder ein Kation ist, und

(c) Verbindung der Formel



worin R<sub>1</sub> und R<sub>1</sub>' unabhängig voneinander je geradkettiges oder verzweigtes C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-Alkyl bedeuten, Y Wasserstoff oder ein Kation ist, und p und q unabhängig voneinander je die Zahl 0 oder 1 bedeuten, zur Verbesserung der Lichtechtheit von Färbungen auf Polyamidfasermaterial.

11. Die gemäss dem Verfahren nach Anspruch 1 behandelten Färbungen auf Polyamidfasern.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 96/00897

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 D06P1/62 D06P1/667

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 D06P

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR,A,1 454 626 (J.R. GEIGY) 7 October 1966 see page 2, column 2, line 27 - line 54; claim 2	1-11
X	DE,A,20 37 764 (CIBA A.G.) 18 February 1971 see page 5, last paragraph - page 6, paragraph 1; claims	1-11
X	CH,A,546 859 (DR. TH. BÖHME KG., CHEM. FABRIK) 15 March 1974 see claims	1-11
	---	
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*B\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 June 1996

Date of mailing of the international search report

28.06.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Blas, V

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 96/00897

## C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 93, no. 26, 29 December 1980 Columbus, Ohio, US; abstract no. 241130t, "DYEING OF SYNTHETIC FABRICS" page 86; column 2; XP002006146 & JP-A-55 103 377 ( NIPPON KAYAKU CO., LTD. ) see abstract	1-11
X	DE,A,19 19 120 (J.R. GEIGY AG.) 26 November 1970 see claims	1
X	TENSIDE SURFACTANTS DETERGENTS, vol. 24, no. 3, May 1987 - June 1987, MUNCHEN DE, pages 134-142, XP002006145 K. KNOPF UND E. SCHOLLMEYER: "TENSIDE IN DER TEXTILVEREDLUNG" see page 135, left-hand column, paragraph 2 - right-hand column	1-5,7-11
A	FR,A,2 153 093 (HOECHST AG) 27 April 1973 see claims	1-11
A	CH,A,514 025 (FARBENFABRIKEN BAYER AG.) 15 October 1971 see claims	1-11
A	DE,A,31 33 739 (BAYER AG) 10 March 1983 see the whole document	1-11
A	EP,A,0 382 093 (HENKEL KGAA) 16 August 1990 see claims	1-11

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 96/00897

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A-1454626	28-12-66	BE-A- 670973	15-04-66
		CH-A- 455702	
		DE-A- 1469769	02-01-69
		GB-A- 1110025	
		NL-A- 6513394	18-04-66
		SE-B- 312784	28-07-69
DE-A-2037764	18-02-71	CH-B- 527959	15-09-72
		CH-A- 1210569	31-05-72
		FR-A- 2057055	07-05-71
		GB-A- 1300483	20-12-72
		NL-A- 7011727	10-02-71
CH-A-546859	15-03-74	DE-A- 1946058	19-05-71
		AT-A,B 305192	15-01-73
		CH-A- 866970	28-09-73
		FR-A,B 2061650	25-06-71
		GB-A- 1280912	12-07-72
		US-A- 3740345	19-06-73
DE-A-1919120	26-11-70	CH-B- 553286	30-08-74
		BE-A- 747842	23-09-70
		CH-A- 438169	28-02-74
		FR-A- 2044702	26-02-71
		GB-A- 1299777	13-12-72
		NL-A- 7004125	28-09-70
FR-A-2153093	27-04-73	AT-B- 336540	10-05-77
		BE-A- 788960	19-03-73
		CA-A- 980061	23-12-75
		CH-B- 559809	14-03-75
		CH-A- 1349472	15-08-74
		DE-A- 2146761	05-04-73
CH-A-514025	15-10-71	GB-A- 1408304	01-10-75
		BE-A- 719175	16-01-69
		CH-A- 1174068	15-06-71
		DE-A- 1619539	28-01-71
		FR-A- 1576863	01-08-69
		GB-A- 1196532	24-06-70

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 96/00897

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CH-A-514025		NL-A- 6810946 US-A- 3619123	11-02-69 09-11-71
DE-A-3133739	10-03-83	NONE	
EP-A-0382093	16-08-90	DE-A- 3903926 CA-A- 2009414 WO-A- 9009479 EP-A- 0457778 JP-T- 4503229 US-A- 5152802	16-08-90 10-08-90 23-08-90 27-11-91 11-06-92 06-10-92

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internales Aktenzeichen  
PCT/EP 96/00897

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 D06P1/62 D06P1/667

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 D06P

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	FR,A,1 454 626 (J.R. GEIGY) 7.Oktober 1966 siehe Seite 2, Spalte 2, Zeile 27 - Zeile 54; Anspruch 2	1-11
X	DE,A,20 37 764 (CIBA A.G.) 18.Februar 1971 siehe Seite 5, letzter Absatz - Seite 6, Absatz 1; Ansprüche	1-11
X	CH,A,546 859 (DR. TH. BÖHME KG., CHEM. FABRIK) 15.März 1974 siehe Ansprüche	1-11
	---	
	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :  
 "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist  
 "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist  
 "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)  
 "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht  
 "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist  
 "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden  
 "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist  
 "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19.Juni 1996

Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts

28-06-1996

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Blas, V

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internales Aktenzeichen  
PCT/EP 96/00897

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 93, no. 26, 29.Dezember 1980 Columbus, Ohio, US; abstract no. 241130t, "DYEING OF SYNTHETIC FABRICS" Seite 86; Spalte 2; XP002006146 & JP-A-55 103 377 ( NIPPON KAYAKU CO., LTD. ) siehe Zusammenfassung ---	1-11
X	DE,A,19 19 120 (J.R. GEIGY AG.) 26.November 1970 siehe Ansprüche ---	1
X	TENSIDE SURFACTANTS DETERGENTS, Bd. 24, Nr. 3, Mai 1987 - Juni 1987, MUNCHEN DE, Seiten 134-142, XP002006145 K. KNOPF UND E. SCHOLLMAYER: "TENSIDE IN DER TEXTILVEREDLUNG" siehe Seite 135, linke Spalte, Absatz 2 - rechte Spalte ---	1-5,7-11
A	FR,A,2 153 093 (HOECHST AG) 27.April 1973 siehe Ansprüche ---	1-11
A	CH,A,514 025 (FARBENFABRIKEN BAYER AG.) 15.Oktober 1971 siehe Ansprüche ---	1-11
A	DE,A,31 33 739 (BAYER AG) 10.März 1983 siehe das ganze Dokument ---	1-11
A	EP,A,0 382 093 (HENKEL KGAA) 16.August 1990 siehe Ansprüche -----	1-11

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 96/00897

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR-A-1454626	28-12-66	BE-A- 670973	15-04-66
		CH-A- 455702	
		DE-A- 1469769	02-01-69
		GB-A- 1110025	
		NL-A- 6513394	18-04-66
		SE-B- 312784	28-07-69
DE-A-2037764	18-02-71	CH-B- 527959	15-09-72
		CH-A- 1210569	31-05-72
		FR-A- 2057055	07-05-71
		GB-A- 1300483	20-12-72
		NL-A- 7011727	10-02-71
CH-A-546859	15-03-74	DE-A- 1946058	19-05-71
		AT-A,B 305192	15-01-73
		CH-A- 866970	28-09-73
		FR-A,B 2061650	25-06-71
		GB-A- 1280912	12-07-72
		US-A- 3740345	19-06-73
DE-A-1919120	26-11-70	CH-B- 553286	30-08-74
		BE-A- 747842	23-09-70
		CH-A- 438169	28-02-74
		FR-A- 2044702	26-02-71
		GB-A- 1299777	13-12-72
		NL-A- 7004125	28-09-70
FR-A-2153093	27-04-73	AT-B- 336540	10-05-77
		BE-A- 788960	19-03-73
		CA-A- 980061	23-12-75
		CH-B- 559809	14-03-75
		CH-A- 1349472	15-08-74
		DE-A- 2146761	05-04-73
		GB-A- 1408304	01-10-75
CH-A-514025	15-10-71	BE-A- 719175	16-01-69
		CH-A- 1174068	15-06-71
		DE-A- 1619539	28-01-71
		FR-A- 1576863	01-08-69
		GB-A- 1196532	24-06-70



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/00897

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
CH-A-514025		NL-A- 6810946	11-02-69
		US-A- 3619123	09-11-71
DE-A-3133739	10-03-83	KEINE	
EP-A-0382093	16-08-90	DE-A- 3903926	16-08-90
		CA-A- 2009414	10-08-90
		WO-A- 9009479	23-08-90
		EP-A- 0457778	27-11-91
		JP-T- 4503229	11-06-92
		US-A- 5152802	06-10-92

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**